

УДК 533.9.082.5.15

В.П.Гранкин, Н.Д.Гранкина,
Ю.В.Климов, В.Ю.Шаламов**МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ
АТОМАРНОЙ КОМПОНЕНТОЙ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ.**

В последнее время широкое распространение для изучения гетерогенного катализа получили физические методы исследования (см. [1] и ссылки там). Все эти методы предполагают воздействие на исследуемую систему каким-либо возмущением и регистрацию отклика на это возмущение. В качестве зондирующего воздействия используют облучение электронами, ионами и фотонами; нагрев; воздействие на катализатор электрического и магнитного полей; ультразвуковых волн и т.д. В качестве регистрируемого отклика - рассеяние, поглощение или эмиссия электронов, ионов, фотонов и др. Как правило, для получения однозначной информации требуется применение нескольких аппаратурно-сложных методов исследования. При этом они зачастую не являются инертными и приводят к изменению либо свойств поверхности, либо заполнения поверхности реагентом и продуктом реакции. Привлекательным в этом плане является получение количественной информации о заполнении поверхности реагентом в разных условиях опыта из скорости гетерогенной реакции. Однако, продукт реакции в виде вещества и адсорбированные на поверхности радикалы обладают большой инерционностью, что не позволяет различать их даже в случае применения метода молекулярных пучков. В отличие от вещественного, полевого продукт реакции, в виде квантов люминесценции, возникающей за счет энергии реакции, является практически безынерционным, но как и вещественный продукт пропорционален скорости реакции. Это позволило разработать метод атомного зонда для определения заполнения поверхности атомами и механизмов реакции рекомбинации атомов на поверхности люминесцирующих катализаторов [2]. Однако, метод атомного зонда применим при малых плотностях возбуждения поверхности атомами. Нами разработан атомный аттенюатор, позволивший определять заполнение поверхности атомами и механизмы реакции при произвольных (в том числе и высоких) плотностях возбуждения.

При взаимодействии атомов с поверхностью кристаллофосфоров возникает неравновесное свечение поверхности, которое обусловлено энергией экзотермической рекомбинации атомов - радикалорекомбинационная люминесценция (РРЛ) [3]. Люминесценция может возбуждаться в актах ударной - Ридила-Или (РИ) рекомбинации атомов $R + RL \xrightarrow{\nu_2} R_2L$ и при рекомбинации атомов по диффузионному - Ленгмюра-Хиншелвуда (ЛХ) механизму $RL + RL \xrightarrow{\Gamma_1} R_2L + L$. Здесь: R - свободный атом (радикал), L - регулярный центр поверхности, $\nu_2 = j\sigma_2$ - отнесенная к единице времени вероятность ударной рекомбинации, Γ_1 - константа скорости реакции по механизму ЛХ, j - плотность потока атомов на поверхность, σ_2 - сечение ударной рекомбинации. Интенсивность люминесценции пропорциональна скорости реакции

$$I(t) = \eta \sigma_2 j N_1(t) + \eta_1 \Gamma_1 N_1^2(t), \quad (1)$$

где η , η_1 - квантовые выходы РРЛ в реакциях РИ и ЛХ, соответственно, $N_1(t)$ - концентрация адсорбированных атомов на поверхности. Вклад в суммарную интенсивность полевого продукта каждого из механизмов реакции должен

быть различен для разных образцов, возбуждающих атомов, плотностей потоков и температур катализатора. При быстром изменении плотности потока атомов из газовой фазы на величину $\pm \Delta j$, как это следует из (1), изменение интенсивности РРЛ будет определяться только изменением интенсивности люминесценции, возбуждаемой в реакции РИ, т.к. за время модуляции потока заполнение поверхности атомами не успевает измениться:

$$\pm \Delta I(t_i) = \pm \eta \sigma_2 \Delta j N_1(t_i). \quad (2)$$

Выражение (2) позволяет по экспериментальным значениям ΔI при импульсной нормированной модуляции потока в ходе кинетики ($\Delta j = \text{const}$), определить заполнение поверхности атомами в любой момент времени t_i

$$N_1(t_i) = \frac{\Delta I(t_i)}{\eta \sigma_2 \Delta j}. \quad (3)$$

Использующийся в опытах аттенуатор был выполнен в виде буферного объема между областью безэлектродного высокочастотного разряда и измерительной ячейкой с инертными к рекомбинации атомов стенками. Внутри объема устанавливалось устройство, обеспечивающее импульсное изменение плотности потока атомов в одно и то же, в течении опыта, число раз на входе в измерительную ячейку. Свечение исследуемого образца в измерительной ячейке регистрировалось через оптическое окно ФЭУ-118, отградуированным в абсолютных единицах. В качестве образцов использовались кристаллофосфоры ZnS , CdS-Ag и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$, а реагентов - атомы кислорода или водорода из низкотемпературной плазмы.

На рис.1 представлена зависимость интенсивности РРЛ образца ZnS , CdS-Ag в атмосфере атомов кислорода от заполнения поверхности атомами, измеряемого с помощью разработанной методики. Видно, что I прямо пропорциональна заполнению поверхности атомами. Подставив в (1) значение N_1 из (3) имеем:

$$I(N_1) = \Delta I(t_i) \frac{j}{\Delta j} + \eta_1 \Gamma_1 \left(\frac{\Delta I(t_i)}{\eta \sigma_2 \Delta j} \right)^2,$$

откуда следует, что прямопропорциональная зависимость I от N_1 будет выполняться лишь в случае, когда РРЛ возбуждается в основном в ударной рекомбинации атомов по механизму РИ (второе слагаемое в выражении должно быть много меньше первого). Аналогичные зависимости получались для исследуемого образца и в атомарном водороде во всем исследованном интервале температур ($T=295-500$ К) и плотностей потоков атомов ($j = 10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$). То есть возбуждение РРЛ кристаллофосфора ZnS , CdS-Ag атомарным водородом происходит также в ударной рекомбинации РИ.

Иным был механизм реакции, приводящей к возбуждению РРЛ образца $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$. Если при возбуждении атомарным кислородом наблюдалась прямопропорциональная зависимость интенсивности люминесценции от заполнения поверхности атомами кислорода (рис.2), то в атомарном водороде такой зависимости не наблюдалось. Это говорит о том, что на образце $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ интенсивно протекает реакция рекомбинации адсорбированных атомов в процессе их диффузии по поверхности (механизм ЛХ). Выделить вклад реакции ЛХ в возбуждение РРЛ можно, как это следует из (1), путем модуляции плотности потока на образец на величину $\Delta j = j$. При включении атомов в газовой фазе в момент времени t_i интенсивность РРЛ будет определяться только скоростью реакции ЛХ в данный момент времени ($t_i + dt$)

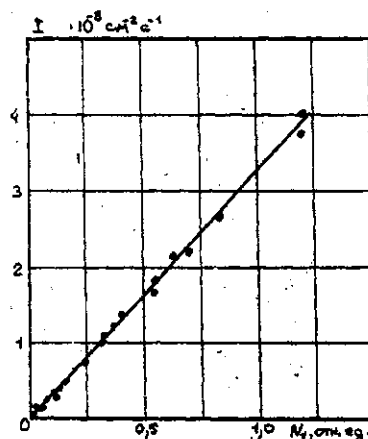


Рис.1. Зависимость интенсивности РРЛ образца ZnS, CdS-Ag от концентрации атомов кислорода на поверхности. T=345K.

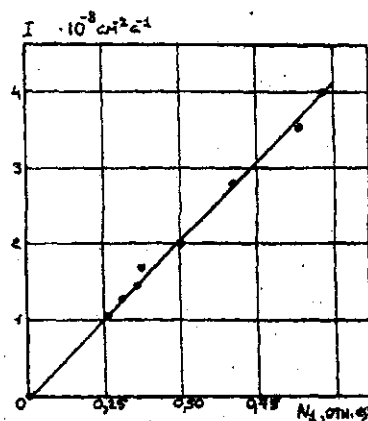


Рис.2. Зависимость интенсивности РРЛ образца $Zn_2SiO_4 - Mn$ от концентрации атомов кислорода на поверхности. T=298K.

$$I(t_i + dt) = \eta_1 \Gamma_1 N_1^2(t_i),$$

тогда, как концентрация атомов определяется из величины скачка интенсивности при модуляции потока атомов. Доля вклада реакции по механизму ЛХ зависела от температуры катализатора и плотности потока атомов на поверхность. При больших плотностях возбуждения ($j > 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) поверхности атомами водорода основным каналом гибели атомов была их рекомбинация по диффузионному механизму ЛХ во всем исследованном интервале температур (рис.3, кривая 1). При малых плотностях возбуждения атомами и неизменной концентрации молекул H_2 в газе вклад в общую скорость реакции на поверхности рекомбинации атомов по механизму ЛХ при $T = 300 \text{ K}$ не превышал 10% (рис.3, кривая 2).

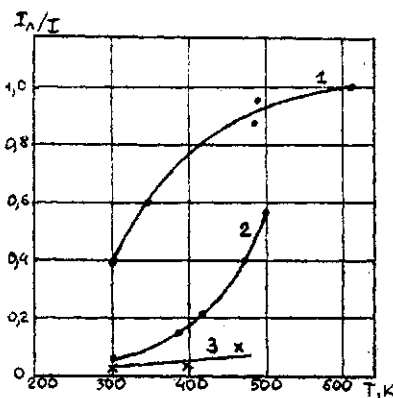


Рис.3. Отношение вклада интенсивности РРЛ образца $Zn_2SiO_4 - Mn$ в атомарном водороде, возбуждаемой в реакции Легмюра-Хиншелвуда, к общей интенсивности РРЛ при различных температурах образца. 1 - $j = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $P_{H_2} = 0,1 \text{ Торр}$;

2 - $j = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $P_{H_2} = 0,1 \text{ Торр}$; 3 - После адсорбции молекул воздуха при

$p = 100 \text{ Торр}$ в течении 20 мин, $j = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $P_{H_2} = 0,1$

С повышением температуры образца вклад в скорость реакции рекомбинации по механизму ЛХ возрастал с энергией активации 0,15 эВ. Однако, из теоретических расчетов следует, что вклад реакции ЛХ тем больше, чем меньше плотность потока атомов на образец. Такой экспериментальный результат может быть связан с блокировкой поверхности молекулами H_2 , адсорбирующимися на поверхность из газовой фазы. Тогда энергия 0,15 эВ будет соответствовать энергии десорбции молекул H_2 с поверхности за счет тепла. Для проверки данного предположения производилась специальная блокировка поверхности молекулами газа другого сорта (молекулы кислорода и азота) при больших давлениях. Блокировка выключала рекомбинацию атомов по диффузионному механизму, в том числе и при больших плотностях возбуждения (рис.3, кривая 3). Десорбция молекул с поверхности путем прогрева образца в вакууме при $T > 508$ К изменяла соотношение скоростей реакций по механизмам РИ и ЛХ и получались зависимости, аналогичные представленной на рис.3 дфивая 1.

Разработанный нестационарный хемилюминесцентный метод позволил не только определить механизмы реакций на поверхности и их вклад в возбуждение РРЛ, но и найти энергии активации возбуждения РРЛ в этих реакциях. Из температурной зависимости интенсивности РРЛ, возбуждаемой атомарным кислородом из газовой фазы (ударный механизм реакции) подсчитана энергия активации процесса. Она оказалась для виллемита равной 0,34 эВ. Энергия активации возбуждения РРЛ в реакции ЛХ также была равна 0,34 эВ. Лимитирующими стадиями в реакции по механизму РИ могут являться адсорбция атомов на поверхность из газовой фазы и (или) рекомбинация атома из газовой фазы с атомом на поверхности, а для механизма ЛХ диффузия атомов по поверхности и (или) их рекомбинация. В каждом из механизмов реакции одинаковой стадией является только рекомбинация атомов, и равные значения энергий активации свидетельствуют о том, что данная стадия является лимитирующей и при диффузионном и при ударном механизмах реакции и связана с общим механизмом стабилизации вновь образованной колебательно-возбужденной молекулы $O_2^v - L$ на поверхности $Zn_2SiO_4 - Mn$ в ангармоничном процессе многофононной релаксации.

Предложенный нестационарный люминесцентный метод изучения гетерогенной рекомбинации атомов водорода и кислорода на поверхности твердых тел позволил впервые явно выделить ударный (РИ) и диффузионный (ЛХ) механизмы рекомбинации и оценить долю вкладов этих механизмов в общую скорость рекомбинации атомов в зависимости от плотности потока свободных атомов и температуры образцов. Люминесцентный метод обладает высокой чувствительностью к тонким деталям механизмов гетерогенных реакций на поверхности катализаторов, информативностью и простотой регистрации люминесцентного отклика на изменение условий протекания реакции. Будучи продуктом реакции, РРЛ позволяет подучить информацию непосредственно в ходе реакции без введения специальных возмущающих воздействий, которые в большинстве случаев не являются инертными к границе раздела фаз и вносят нежелательные возмущения в исследуемую систему.

Библиографический список

1. Механизмы катализа. Ч.2. Методы исследования каталитических реакций.- Новосибирск: Наука, 1984.- 216 с.
2. Гранкин В.П., Гранкина Н.Д., Стыров В.В. Гетерогенная хемилюминесценция. Механизмы возбуждения. 1. Атомный зонд для диагностики адсорбированных атомов//Журнал физической химии.- 1993.- Т.67, № 8.- С. 1669 -1673.
3. Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радиалорекомбинационная люминесценция полупроводников.- М.: Наука, 1976. - 278 с.